

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-262802

(43)Date of publication of application : 31.10.1988

(51)Int.Cl.

H01F 1/08

C08K 3/00

(21)Application number : 62-096193

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD
NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 21.04.1987

(72)Inventor : YAMADA KATSUHIRO
INAGAKI NATSUO
IMASHIRO HIDETOMO
KAWAGUCHI TETSUTO
MATSUMOTO FUMIO
KOMIYA RIKUHIRO
HASHIZUME TOSHIO**(54) FE-ND-B PLASTIC MAGNET****(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve the rust resistance and to obtain an excellent magnetic characteristic by adding a specified amount of chrome compound to a plastic magnet composition consisting of Fe-Nd-B or Fe-Nd-Pr-B alloy and binder.

CONSTITUTION: A plastic magnetic composition consisting of alloy of Fe-Nd-B or Fe-Nd-Pr-B and binder is added with chrome compound of 0.01W10 pts. wt. to 100 pts. wt. of the alloy. Said Fe-Nd-B or Fe-Nd-Pr-B alloy also contains Si or Si + Al, wherein the contained ratio is regulated in the range as follows: the sum of Nd or Nd + Pr 10W15 at %, Bi is 4W10 at %, Si is 0.4W3 at %, Al is 0.1W3 at %, Si + Al is 0.5W3.5 at %, Fe as a remainder. Fe of not more than 20 at % may be substituted with Co. Thereby, the Fe-Nd-B plastic magnet is improved in its magnetic characteristics, while displaying an excellent rust resistant property.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-262802

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月31日

H 01 F 1/08
C 08 K 3/00

A-7354-5E
6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 Fe-Nd-B系プラスチック磁石

⑮ 特 願 昭62-96193

⑯ 出 願 昭62(1987)4月21日

⑰ 発 明 者 山 田 勝 弘 神奈川県川崎市中原区下小田中1072-2
⑱ 発 明 者 稲 垣 波 津 生 千葉県木更津市相里30-2
⑲ 発 明 者 今 城 英 智 神奈川県川崎市中原区木月大町76
⑳ 発 明 者 河 口 哲 人 東京都大田区南久が原1-24-16
㉑ 発 明 者 松 本 文 夫 神奈川県川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社第一技術研究所内
㉒ 出 願 人 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号
㉓ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
㉔ 代 理 人 弁理士 成瀬 勝夫 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

Fe-Nd-B系プラスチック磁石

2. 特許請求の範囲

(1) Fe-Nd-B系又はFe-Nd-Pr-B系合金とバインダーからなるプラスチック磁石組成物にクロム化合物が含まれていることを特徴とするFe-Nd-B系プラスチック磁石。

(2) クロム化合物の使用量がFe-Nd-B系又はFe-Nd-Pr-B系合金100重量部に対して0.001~10重量部である特許請求の範囲第1項記載のFe-Nd-B系プラスチック磁石。

(3) Fe-Nd-B系又はFe-Nd-Pr-B系合金がSi又はSi+Alを含有し、かつ、それらの組成が下記の範囲

Nd又はNd+Pr合計が 10~15at%
B が 4~10at%
Si が 0.4~3at%
Al が 0.1~3at%

Si+Al

が0.5~3.5at%

Fe

が残部

(但し、20at%までのFeをCoと置換させてもよい)である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のFe-Nd-B系プラスチック磁石。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、Fe-Nd-B系プラスチック磁石の改良に関する。

[従来の技術]

プラスチック磁石は、一般に1~500μmの範囲の磁性粉末と樹脂とを混練し、圧縮成形、射出成形、押出成形等の方法により製造されているが、近年耐久消費材等について軽薄短小が指向される気運にあり、これに伴って電機業界においても高エネルギー積を有したプラスチック磁石の開発が望まれている。高エネルギー積を有する希土類プラスチック磁石にはR-Co系(Rは希土類元素)及びR-Fe系があるが、資源面やコスト面から、最近は特にFe-Nd-B系プラスチッ

ク磁石が注目をあびている。しかし、Fe-Nd-B系磁石は、非常に酸化され易く、プラスチック磁石製造後においてもなお表面が錆び易いという欠点を有している。

そして、このような欠点を克服するための手段として、リン化合物で処理する方法（例えば、特開昭60-240,105号及び特開昭61-9,501号の各公報）が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、このような従来のFe-Nd-B磁性粉末をリン化合物で処理する方法においては、リン化合物処理によりFe-Nd-B磁性粉末の酸化が防止されてその防錆効果は向上するが、プラスチック磁石としての最大エネルギー積等の磁気特性が低下するという別の問題が生じた。

本発明はかかる観点に鑑みて創案されたもので、その目的とするところは、磁気特性を損うことなく、高い防錆性能を有するFe-Nd-B系プラスチック磁石を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

Si + Al が0.5～3.5at%
Fe が残部

（但し、20at%までのFeをCoと置換させてもよい）である。Nd又はNd+Prはその磁化特性が特に優れているものであるが、その含有量が10at%未満であると十分な保磁力Hcが得られず、また、15at%を越えて添加してもその効果が飽和し、反対に耐酸化特性が低下する。また、Bは主相である正方晶 $R_2Fe_{14}B$ 相の相生成を安定化させるものであるが、その含有量が4at%未満であると相生成が安定せず、反対に10at%を越えると飽和磁化特性が低下する。さらに、本発明において、Si又はSi+Alの添加を行う場合、これらSi又はSi+Alの含有量が上記範囲を外れるといずれの場合も磁気特性が低下する。そして、この磁性合金の組成において、残部はFeであるが、Coはキュリー点を上昇させ温度特性を向上させるので、20at%まではFeと置換させてもよいが、この20at%を越えるとかえって磁気特性が低下し好ましくない。このよう

本発明者等は、上記の問題点を解決するために鋭意検討をした結果、Fe-Nd-B系プラスチック磁石組成物にクロム化合物を含ませることにより、上記問題点を一挙に解決できるという全く新たな知見を得て本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、Fe-Nd-B系又はFe-Nd-Pr-B系合金とバインダーからなるプラスチック磁石組成物にクロム化合物が含まれているFe-Nd-B系プラスチック磁石である。

本発明で使用する磁性合金は、Fe-Nd-B系又はFe-Nd-Pr-B系であって、さらにその保磁力、磁束密度、キュリー点等の磁石としての諸特性向上のため、Si又はSi+Alを添加したものである。そして、この磁性合金の望ましい組成については、下記の範囲

Nd又はNd+Pr合計が 10～15at%
B が 4～10at%
Si が0.4～3at%
Al が0.1～3at%

な組成を有する磁性合金の磁粉の粒度については、1～500 μm が一般的である。

なお、プラスチック磁石組成物中のFe-Nd-B系又はFe-Nd-Pr-B系合金の量は用途により種々異なり、50～98重量%が一般的である。

次に、本発明で用いるバインダーは、プラスチック磁石としての磁気特性を損わないものであれば、無機バインダーあるいは有機バインダーのいずれでもよい。無機バインダーとしては、例えば水ガラス、セメント等の1種以上を、必要により後述の有機バインダーの1種以上と共に用いることができる。また、有機バインダーとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、メトキシセルロース、エトキシセルロース、カゼイン、グルテン、アラビアゴム、澱粉等の1種以上を適宜選択して用いることができるが、特にプラスチック磁石に通常用いられるポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂のほか、ポリアミド、

ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等を使用するのが好ましい。

次に、本発明における最大の特徴は、プラスチック磁石組成物中にクロム化合物が含まれていることにある。

すなわち、本発明においては、単にクロム化合物の溶液で磁粉の表面処理を施すにとどまらず、固形粉末状のクロム化合物を磁粉及びバインダーと混練してバインダーマトリックス中に磁粉及びクロム化合物粉が夫々独立して分散しているような場合でも磁気特性を損わずに防錆効果を付与することが可能であり、このような効果は、従来例を見ないものである。なお、かかる効果を奏する理由は、今のところ明らかではないが、おそらくプラスチック磁石製造後に固形粉末状のクロム化合物が徐々に拡散して磁粉のまわりにクロム酸イオンが付着し、不動態被膜が形成されて防錆効果

が発揮されるものと考えられる。このような場合には、磁粉の酸化が伴わないためにその磁気特性が損われないことになる。

本発明に用いられるクロム化合物としては、クロム酸及びそのアンモニウム塩又は金属塩がある。このクロム酸のアンモニウム塩又は金属塩としては、例えばクロム酸アンモニウム、クロム酸ナトリウム、クロム酸カリウム、クロム酸亜鉛、クロム酸バリウム、クロム酸カルシウム、クロム酸ストロンチウム、クロム酸鉛、重クロム酸アンモニウム、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム等が挙げられる。

クロム化合物の使用量については、Fe-Nd-B系又はFe-Nd-Pr-B系合金100重量部に対して、通常0.001~10重量部であり、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満の場合には防錆効果が極めて小さくなり、一方、10重量部を超えて添加しても、その効果が飽和するので、それより多くの添加は必要としない。

クロム化合物をFe-Nd-B系プラスチック磁石に含有させる手段としては、Fe-Nd-B系又はFe-Nd-Pr-B系磁性粉末自体にクロム化合物を被着させる粉末被着方法及びFe-Nd-B系又はFe-Nd-Pr-B系磁性粉末と樹脂を混練する際にクロム化合物を粉状、液状等で添加する混練添加方法があり、いずれも有効な手段であるが、両者を併用することによってより優れた防錆効果を付与することができる。そして、前者の粉末被着方法としては、その粉末にクロム化合物の水溶液又は有機溶媒の溶液を噴霧又は浸漬させる方法があり、いずれも効果を奏するが、均一に被着させる上で浸漬させる方法がより効果的である。また、後者の混練添加方法においては、粉末状等のクロム化合物を直接添加してもよく、また、クロム化合物の水溶液又は有機溶媒の溶液を添加してもよい。

ところで、以上述べた粉末被着方法あるいは混練添加方法のいずれの場合においても、水溶液あるいは有機溶液を使用するに際し、添加されるク

ロム化合物と併せて、有機高分子、無機高分子、無機リン酸、有機リン化合物、あるいはそのアンモニウム塩又は金属塩を適宜選択して添加することにより防錆効果のより一層の向上を図ることができる。

先ず、ここでいう有機高分子及び無機高分子とは、クロム化合物と混合して安定に存在するものであり、有機高分子としてはポリビニルアルコール、ポリアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等が挙げられ、また、無機高分子としては重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウム、ポリリン酸塩、水ガラス、ポリケイ酸塩、金属アルコラートの部分加水分解物、シリカゾル、チタニアゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル等が挙げられる。これらの高分子の使用量は、クロム化合物100重量部当り5~50,000重量部であり、好ましくは20~3,

000重量部である。5重量部未満の場合にはクロム化合物のFe-Nd-B系又はFe-Nd-P-B系合金に対する付着が不十分となって防錆効果が小さくなり、50,000重量部を超える場合にはFe-Nd-B系又はFe-Nd-P-B系合金に付着しているクロム化合物の密度が小さくなって防錆効果が小さくなる。

また、ここでいう無機リン酸あるいはこれらのアンモニウム塩又は金属塩としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、第三リン酸カリウム、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、次亜リン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性メタリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、酸性ピロリン酸カリウム、酸性メタリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カリウム、リン酸水系亜

鉛、リン酸水系マンガン、リン酸水系カルシウム、リン酸水系第一アンモニウム、リン酸水系第二アンモニウム、リン酸水系第三アンモニウム等が例示され、また、有機リン化合物としては、フィチン酸、フィチン酸ナトリウム、フィチン酸カリウム、モノ有機リン酸エステル、ビス有機リン酸エステル及びこれらのナトリウム、カリウム、亜鉛等の金属塩又はアンモニウム塩、アミノトリスメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸及びこれらの金属塩又はアンモニウム塩等を挙げることができる。

これらの無機リン酸又は有機リン化合物あるいはこれらのアンモニウム塩又は金属塩の使用量は、クロム化合物100重量部当たり1~10,000重量部であり、好ましくは10~1,000重量部である。1重量部未満の場合には防錆効果が小さく、また、10,000重量部を超えて添加しても、その効果は飽和するので、それより多くの添加は必要としない。

[実施例]

以下、実施例及び比較例に基いて、本発明を具体的に説明する。

実施例1

CrO₃ 5重量部を含んだ100重量部の水溶液中に、組成(at%)がFe:79.5、Nd:13.0、B:6.0、Si:1.0及びAl:0.5の合金を単ロール法にてメルト・スピニングされた粉末100重量部を60℃で30分間浸漬し、120℃で1時間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末97重量部とエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ樹脂商品名:エピコート828)2.62重量部及び硬化剤としてのテトラエチレンペンタミン0.38重量部とを混練し、170℃で30分間8t/cm²の圧力で圧縮成形し、直径12mm×厚さ10mmの大きさのプラスチック磁石を製造した。

得られた上記プラスチック磁石を5テスラで着磁した後、フラックスメーターで磁気特性(B_{Hmax})を調べ、また、恒温恒湿槽を使用し温度60℃及び湿度90%の条件で240時間耐蝕試

験を行った後のプラスチック磁石の錆発生度合及び磁気特性の低下率を調べた。結果を第1表に示す。なお、錆発生度合の評価は1:全面が錆で覆われる、2:全体的にスポットで錆びる、3:一部分が錆びる、4:エッジ部のみ錆びる、及び、5:錆びない、の五段階評価で行った。

実施例2

85%リン酸0.5重量部及びCrO₃ 5重量部を含んだ100重量部の水溶液中に上記実施例1と同じ磁性粉末100重量部を60℃で30分間浸漬し、150℃で30分間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末を使用して実施例1と同様にプラスチック磁石を製造し、実施例1と同様にその磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例3

無機高分子としてコロイダルシリカ(日産化学工業製商品名:スノーテックスN)5重量部及びCrO₃ 5重量部を含んだ100重量部の水溶液中に上記実施例1と同じ磁性粉末100重量部

を60℃で30分間浸漬し、150℃で30分間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末を使用して実施例1と同様にプラスチック磁石を製造し、その磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例4

$ZnCrO_4$ 5重量部、有機高分子としてエポキシ樹脂(三井東圧化学製商品名:エポキー813)35重量部及びセロソルブアセテート24重量部、キシロール24重量部、ブタノール12重量部をそれぞれ含んだ溶液中に上記実施例1と同じ磁性粉末100重量部を40℃で10分間浸漬させた後、80℃で30分間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末を使用し、実施例1と同様にしてプラスチック磁石を製造し、その磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例5

た。結果を第1表に示す。

実施例7

上記実施例1と同じ未処理の磁性粉末97重量部、 $BaCrO_4$ (菊池色素工業製)0.1重量部、リン酸水素亜鉛0.4重量部、エポキシ樹脂(エビコート828)2.19重量部及びテトラエチレンペンタミン0.31重量部を混練し、170℃で30分間8t/cm²の圧力で圧縮成形し、プラスチック磁石を製造した。

得られたプラスチック磁石について、実施例1と同様にその磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例8

CrO_3 5重量部を含んだ100重量部の水溶液中に上記実施例1と同じ磁性粉末100重量部を60℃で30分間浸漬し、120℃で1時間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末97重量部と、 $SrCrO_4$ 0.3重量部と、エポキシ樹脂2.36重量部及びテトラエチレンペンタミン

CrO_3 1重量部、有機高分子としてポリビニルブチラール11重量部、85%-リン酸1重量部、水2重量部、アセトン20重量部、エタノール135重量部及びブタノール30重量部をそれぞれ含んだ溶液中に上記実施例1と同じ磁性粉末100重量部を40℃で10分間浸漬させた後、80℃で30分間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末を使用し、実施例1と同様にしてプラスチック磁石を製造し、その磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例6

上記実施例1と同じ未処理の磁性粉末97重量部、 $SrCrO_4$ (菊池色素工業製)0.3重量部、エポキシ樹脂(エビコート828)2.36重量部及びテトラエチレンペンタミン0.34重量部を混練し、170℃で30分間8t/cm²の圧力で圧縮成形し、プラスチック磁石を製造した。

得られたプラスチック磁石について、実施例1と同様にその磁気特性の測定及び耐蝕試験を行っ

た。結果を第1表に示す。

得られたプラスチック磁石について、実施例1と同様にその磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

比較例1

上記実施例1と同じ未処理の磁性粉末97重量部とエポキシ樹脂3重量部とを混練し、170℃で30分間8t/cm²の圧力で圧縮成形し、プラスチック磁石を製造した。

得られたプラスチック磁石について、実施例1と同様にその磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

比較例2

上記実施例1と同じ磁性粉末100重量部を0.5%-リン酸水溶液100重量部中に20℃で10分間浸漬し、110℃で30分間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末を使用し、実施例1と同様にしてプラスチック磁石を製造し、

その磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例9

無機高分子としてコロイダルシリカ5重量部及び CrO_3 25重量部を含んだ500重量部の水溶液中に組成(at%)がFe:79.7、Nd:12.5、Pr:0.3、B:5.5、Si:1.5及びAl:0.5の合金を単ロール法にてメルト・スピニングされた粉末500重量部を60℃で30分間浸漬し、150℃で1時間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末460重量部とポリプロピレン40重量部とをニーダーを使用して180℃で混練し、ペレットを製造した。

得られたペレットを射出成形機により射出成形し、実施例1と同様のプラスチック磁石を製造した。この時の成形条件は、シリンダー温度及びノズル温度が230℃であり、金型温度が90℃であった。

このようにして製造されたプラスチック磁石について、実施例1と同様にその磁気特性の測定及

び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例10

CrO_3 5重量部、有機高分子としてポリビニルブチラール11重量部、85%-リン酸5重量部、水5重量部、アセトン100重量部、エタノール67.5重量部及びブタノール150重量部をそれぞれ含んだ溶液中に上記実施例9と同じ磁性粉末500重量部を40℃で10分間浸漬し、80℃30分間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末460重量部とポリプロピレン40重量部とを使用し、実施例9と同様にしてプラスチック磁石を製造し、その磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例11

CrO_3 5重量部を含んだ500重量部の水溶液中に実施例9と同じ磁性粉末500重量部を60℃で30分間浸漬し、120℃で1時間乾燥した。

このように処理して得られた磁性粉末460重

量部と、ポリプロピレン37.5重量部と、 SrCrO_4 2.5重量部とを使用し、実施例9と同様にしてプラスチック磁石を製造し、その磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

比較例3

上記実施例9と同じ未処理の磁性粉末460重量部とポリプロピレン40重量部とを使用し、実施例9と同様にしてプラスチック磁石を製造し、その磁気特性の測定及び耐蝕試験を行った。結果を第1表に示す。

第 1 表

	Br (+1)	iHc (+2)	BH max (+3)	耐蝕試験後	
				錆発生 度 合	BHmax 低下率
実施例1	6.2	13.8	8.4	3	0.2
" 2	6.2	13.8	8.4	4	0.3
" 3	6.2	13.7	8.4	4	0.2
" 4	6.1	13.8	8.4	4	0.2
" 5	6.1	13.7	8.3	4	0.2
" 6	6.2	13.8	8.4	4	0.2
" 7	6.2	13.8	8.4	4	0.1
" 8	6.2	13.8	8.4	5	0.1
比較例1	6.2	13.8	8.4	1	1.5
" 2	5.9	11.8	7.6	2	0.8
実施例9	4.6	13.0	4.6	4	0.2
" 10	4.6	13.1	4.7	5	0.1
" 11	4.6	13.1	4.7	5	0.1
比較例3	4.6	13.1	4.6	2	0.8

(注) +1: KG、+2: KOe及び+3: MGoe、

BHmax 低下率: %

〔発明の効果〕

本発明のFe-Nd-B系プラスチック磁石は、優れた磁気特性を有すると同時に、優れた耐錆性能を併せて有するものであり、その産業上の効果は極めて顕著である。

特許出願人 新日鐵化学株式会社
 同上 新日本製鐵株式会社
 代理人 弁理士 成瀬 勝夫
 (外2名)

第1頁の続き

⑦発明者	小宮	陸 紘	神奈川県川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社第一技術研究所内
⑧発明者	橋爪	利 夫	神奈川県川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社第一技術研究所内